

# クロムアズロールSを利用した工業分析に関する基礎的研究

著者	西田 宏
号	229
発行年	1974
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11178">http://hdl.handle.net/10097/11178</a>

氏 名 <sup>にし</sup> 西 <sup>だ</sup> 田 <sup>ひろし</sup> 宏

授 与 学 位 工 学 博 士

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 5 0 年 1 月 8 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 2 2 年 3 月

盛岡工業専門学校冶金科卒業

学 位 論 文 題 目 クロムアズロールSを利用した工業分析に関する  
基礎的研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 石井 一 東北大学教授 菅野 卓治  
東北大学教授 沢谷 次男 東北大学教授 岡部泰二郎  
東北大学教授 油井 敬夫

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. 序 論

微量の金属の定量には有機試薬による吸光光度法が依然として有効な方法であり、その基礎的

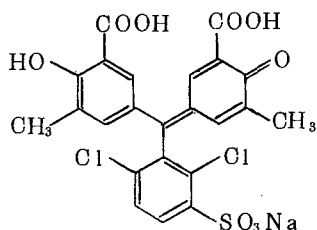


図1 クロムアズロールSの化学構造式  
化学名：3-スルホ-2,6-ジクロロ-3',  
3''-ジメチル-4'-ヒドロキシフクソン-5',  
5''-ジカルボン酸ナトリウム塩

事項の解明と応用面の開拓は現在重要な課題となっている。この研究でとりあげたクロムアズロールS（以下CASと略称する。図1にその化学構造式を示す）は2～4価の金属イオンと有色錯体を生成するが、実用的にはアルミニウムの定量以外はほとんど用いられておらず、金属の吸光光度定量に関する基礎的知見が断片的に知られているだけである。

本論文は、序論、本論および総括をあわせて7章からなり、金属の吸光光度定量におけるC A Sの新しい利用法を見いだすことを目的として、その基礎と応用について研究したものである。

## 2. クロムアズロールSの酸解離について

C A Sの酸解離について検討した結果を述べた。

まず、C A Sの酸解離定数の従来の測定結果と吸光光度法による筆者の測定結果( $pK_{a2}=2.25$ ,  $pK_{a3}=4.90$ ,  $pK_{a4}=11.8$ , イオン強度0.1,  $20^{\circ}\text{C}$ )と比較し、一致した結果を得た。また、C A Sの酸解離とその化学構造との関係を述べた。

さらに、C A Sの酸解離定数に及ぼすゼフィラミン(図2にその化学構造式を示す)の影響について実験し( $pK_{a2}'=0.5$ ,  $pK_{a3}'=5.4$ ,  $pK_{a4}'=12.9$  イオン強度0.1,  $20^{\circ}\text{C}$ ), ゼフィラミン存在下ではC A Sの第2段の酸解離は増大するが、第3段および第4段の酸解離はほとんど変化せず、むしろ減少することを明らかにした。

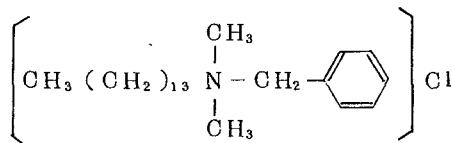


図2 ゼフィラミンの化学構造式

## 3 クロムアズロールS錯体各論 (I)

アルミニウム、ガリウム、インジウム、セリウム(Ⅲ)、ジルコニウム、チタン、モリブデン(V), 鉄(Ⅲ)など、3～5価の金属錯体各論であり、これらの金属の吸光光度定量法を確立する目的で、その基礎的条件について検討した結果を述べた。

これらの金属イオンは、酸性で1:1～1:3錯体(吸収極大540～630 nm, モル吸光係数 $2\sim6\times10^4$ )を生成するが、中性付近～アルカリ性では、錯体を生成しないことが特徴である。これらの金属について得られた定量条件を表1にまとめて示す。

定量感度から見れば、決してほかの試薬と比較して見劣りせず、とくに、アルミニウム、チタン、鉄などがすぐれている。

選択性については、3～4価の金属は影響するが、2価以下の金属の影響は少ない特徴をもつ。しかし、EDTA、酒石酸などをマスキング剤として使用できない欠点もある。

また、定量条件において、二種以上の錯体が共存するために、検量線は直線性から離反する場合が多いことを明らかにした。

さらに、錯体の生成反応についてはアルミニウムと鉄(Ⅲ)を選び、平衡濃度法により詳細に検討

した。これらの 1 : 1 錯体の場合, C A S の水酸基-カルボキシル基が官能基として作用するものと推定した。また, とくにこの方法によって, 新しく C A S の 1 : 3 錯体を見いだした。

表 1 C A S による 3 ~ 5 価の金属の吸光光度定量における基礎的条件

金属	p H	C A S 濃度 (M)	主として生成 する 錯 体	吸 収 極 大 (n m)	モ ル 吸 光 係 数	定 量 範 囲 (p p m)
A l	5. 6	$8.5 \times 10^{-5}$	1 : 2	5 4 5	$6.0 \times 10^4$	0.0 2 ~ 0.4
"	"	$2.1 \times 10^{-3}$	1 : 3	5 8 5	$5.1 \times 10^4$	"
G a	4. 3	$5.1 \times 10^{-5}$	1 : 2	5 4 7	$5.0 \times 10^4$	0.1 ~ 1.6
I n	5. 8	$8.5 \times 10^{-5}$	1 : 1	5 5 5 *	$7.1 \times 10^3$	0.4 ~ 1.0
"	"	$1.0 \times 10^{-3}$	1 : 1	"	$1.7 \times 10^4$	"
C e (III)	6. 4	$3.4 \times 10^{-4}$	1 : 1	5 1 0	$1.8 \times 10^4$	0.2 ~ 4.8
Z r	1. 4	$8.5 \times 10^{-5}$	1 : 3	5 5 5	$4.8 \times 10^4$	0.1 ~ 3.0
H f	"	"	"	"	$4.5 \times 10^4$	0.1 ~ 3.4
T i	4. 7	$2.6 \times 10^{-4}$	1 : 1 : 2 (T i : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : C A S)	5 6 0	$4.4 \times 10^4$	0.0 5 ~ 1.4
(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 存在)						
M o(V)	3. 7	$6.8 \times 10^{-4}$	1 : 1	6 0 0	$1 \times 10^4$	0.4 ~ 8.0
F e(III)	5. 3	$5.1 \times 10^{-5}$	1 : 2	5 7 0	$4.2 \times 10^4$	0.0 7 ~ 1.4
"	5. 9	$3.4 \times 10^{-3}$	1 : 3	6 3 0	$5.5 \times 10^4$	"

\* 測定波長

#### 4 クロムアズロール S 錯体各論 (II)

コバルト, 亜鉛, パラジウム, 銅などの二価の遷移金属の C A S 錯体各論であり, これらの金属の吸光光度定量法の確立を目的として, その基礎的条件について検討した結果を述べた。

これらの金属は, p H 6 付近の微酸性~中性で 5 0 0 n m 付近に吸収極大をもつ主として 1 : 1 錯体 (銅, パラジウム錯体は 6 0 0 n m 付近に吸収極大がある) を生成し, アルカリ性では 5 5 0 n m 付近に吸収極大をもつ錯体 (銅, パラジウムは 5 2 0 n m 付近に吸収極大がある) を生成するのが特徴である。これらの金属について得られた定量条件を表 2 にまとめて示す。

モル吸光係数は  $4 \times 10^4$  以下であり, 第 3 章に述べた金属の場合のそれより一般に低く, また, 共存物質の妨害が大きく, 実用性があまり期待できないことを明らかにした。

さらに, 錯体の生成反応については, コバルトと銅を選び, 平衡濃度法を用いて詳細に検討した。この結果, 1 : 1 錯体の生成の場合は, 微酸性において C A S の官能基としてカルボニル基-カルボキシル基が作用し, また, アルカリ性において水酸基-カルボキシル基のほう作用すると推定された。

表 2 C A S による 2 価の遷移金属の吸光光度定量法における基礎的条件

金属	pH	CAS 濃度 (M)	主として生成 する 錯 体	吸収適大 (nm)	モル吸光 係 数	定量範囲 (ppm)
Co	9.7	$3.4 \times 10^{-3}$	1 : 2	5 6 7	$3.4 \times 10^4$	0.08~2.0
Ni	"	"	"	"	$3.9 \times 10^4$	0.06~2.0
Zn	9.0	$3.4 \times 10^{-4}$	1 : 1	5 5 0	$4.2 \times 10^3$	0.8~1.6
Pd(II)	6.1	"	"	6 1 0 *	$4.3 \times 10^4$	0.1~2.8
Cu	7.0	$1.7 \times 10^{-4}$	"	5 8 6	$2.2 \times 10^4$	0.6~2.4

\*測定波長

## 5 クロムアズロールS錯体各論 (Ⅱ)

CAS により金属を定量する際の感度と選択性の改善を目的として、第四級アンモニウム塩の一種であるゼフィラミン (図 2) 添加の効果について述べた。

アルミニウム、スカンジウム、ベリリウム、バナジウム(IV) および鉄(III)のような酸性でCASと安定な錯体を生成するものに対して、過剰のゼフィラミンを加えたときは、吸収極大がレッドシフトし、吸光度が2~5倍と増大し、モル吸光係数が $1 \sim 1.5 \times 10^5$ となり、キレート試薬としては最高の定量感度を与えた。ゼフィラミン共存下のこれらの金属について得られた定量条件を表3にまとめて示す。

表 3 C A S とゼフィラミンによる金属の吸光光度定量法における基礎的条件

金属	pH	CAS 濃度 (M)	ゼフィラミン 濃度 (M)	主として生 成する錯体	吸収極大 (nm)	モル吸光 係 数	定量範囲 (ppm)
Al	4.9	$1.7 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-3}$	1 : 2	6 2 0	$1.15 \times 10^5$	0.01~0.2
Be	5.1	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	"	6 1 0	$1.1 \times 10^5$	0.004~0.08
Sc	5.5	$5.1 \times 10^{-5}$	"	1 : 3	6 1 5	$1.4 \times 10^5$	0.02~0.32
V (IV)	4.4	$8.6 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-4}$	1 : 2	6 1 0	$6.8 \times 10^4$	0.02~0.48
Fe (III)	3.2	$5.1 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-3}$	"	6 3 4	$1.5 \times 10^5$	0.04~0.4
Cu	7.0	$3.4 \times 10^{-4}$	"	"	6 2 0	$1.4 \times 10^5$	0.03~0.6

これに対して、微酸性~アルカリ性でCASと錯体を生成するイットリウム、ランタン、亜鉛、マンガ、ニッケルなどの場合は、過剰のゼフィラミン存在下では、ほとんど錯体を生成しない。したがって、過剰のゼフィラミン存在下で、アルミニウム、スカンジウムなどを定量するとき、イットリウム、ランタン、亜鉛などの影響が少なくなり、選択性が改善されることを明らかにした。

これらの錯体の組成と生成反応については、アルミニウム、ベリリウム、鉄(III)および銅を選び、平衡濃度法によって検討を行なった。この結果、これらはゼフィラミン共存下で、1 : 2酸性錯

体を生成することを明らかにした。1 : 2 酸性錯体は銅の場合を除いて、ゼフィラミン存在下で新しく生成することを明らかにした。

## 6 クロムアズロールSの工業分析への利用

以上の基礎的定量条件の検討結果に基づき実試料に適用できるものを選び、CASの工業分析への応用について検討した結果を述べた。

CAS, ゼフィラミンおよびEDTAを併用して、銅およびアルミニウム合金中の0.002 ~ 0.1%のベリリウムの定量法を確立した。この場合、EDTAは共存金属イオンをマスキングし、また、錯体の吸光度を高める効果がある。なお、試薬の吸光度が含有するイオンの濃度によって変化するので、イオン強度を一定に保つ必要があることを明らかにした。

CASとゼフィラミンによる鑄鉄中の微量のアルミニウムの定量法を確立した。鉄はチオグリコール酸でマスキングし、チオグリコール酸による吸光度の減少は、塩化アンモニウムの添加によって防ぐことができた。

ベリリウムおよびアルミニウムの定量法は、分離操作を必要とせず、水溶液中で発色できるので操作が簡便であり迅速分析に適し、また、定量感度が高いので少量の試料で定量が可能である。

鑄鉄中のセリウムの分離定量法を確立した。この方法は、ランタンが共存してもセリウムを分別定量できる特徴をもつ。

鉄鉱石などのチタン、バナジウム、モリブデン、クロムおよびアルミニウムを同一試料溶液から分取し、それぞれの分離定量法を確立した。この方法は、感度が高いので少量の試料を用い、同一試薬で定量が可能であり、ときどきこれらの金属の定量を必要とするところでは有用である。

吸光光度法とEDTA滴度法の併用によって、粘土、ケイ石などの鉄およびアルミニウムを、少量の試料で精度よく定量できる方法を確立した。この方法は、鉄とアルミニウムの存在比に関係なく、両者を正確に定量できる特徴を有する。

## 7 総 括

以上の6章にわたる本研究の総括である。

従来断片的に知られていたCAS錯体について、多くの分析化学的性質を明らかにした。また、従来困難視されていた水溶液中における金属-CAS錯体の生成反応を吸光光度法によって調べ、CAS錯体の構造の解明に対して一つの手がかりを提供することができた。

とくに、ゼフィラミン添加によって、CASによる金属の定量感度がいじりしく向上することを見だし、アルミニウム、ベリリウムなどの新しい定量法を確立し、その錯体生成反応を解明した。

次いで、これら得られた知見をもととして、CASの工業分析への利用について実験を行ない、合金中のベリリウム、アルミニウムの新しい定量法などを提案し、金属の定量においてCASの新しい利用法を見いだした。

## 審 査 結 果 の 要 旨

微量金属の定量法としては、各種の機器分析法が開発されているが、金属に対して錯形成能を有する有機試薬を用いる吸光光度法は装置の低廉さ、定量の簡便さ、迅速性などの利点を有するため、現在なお有様な方法として広く用いられている。特に工業分析の分野では主要な分析方法の一つであり、定量範囲の微量化に伴ってより高感度な有機試薬の開発が強く要望されている。

本論文は微量金属の吸光光度定量という観点から、トリフェニルメタン系色素の一つであるクロムアズロールSを高感度発色試薬としてとりあげ、この試薬の新しい利用法を見出すことを目的としてその基礎と応用について研究したもので、全編7章より成っている。

第1章は序論で、クロムアズロールSを用いる金属の定量に関する従来の研究の概要ならびに基礎的事項の解明と応用面開拓の必要性を述べると共に本研究の目的および意義について述べている。

第2章では吸光光度法によりクロムアズロールSの酸解離定数を求めて従来の測定結果と比較し、クロムアズロールSの酸解離と化学的構造との関係を詳細に検討し、更に、酸解離におよぼすゼフィラミン添加の影響を調べ、ゼフィラミンの存在により第2段の酸解離は促進されるが、第3段、第4段の解離はほとんど変化しないことを明らかにしている。

第3章はアルミニウム、鉄、チタン、ジルコニウム、モリブデンなど3～5価の金属とクロムアズロールSとの錯体の各論で、これらの金属の吸光光度定量法を確立する目的で基礎的条件を詳細に検討し、これらの金属イオンは酸性では1:1～1:3錯体を形成するが、中性～アルカリ性では錯体を生成しないことなどを明らかにすると共に、種々の新しい高感度定量法を確立し、提案している。

第4章はコバルト、亜鉛、パラジウム、銅などの2 価遷移金属錯体の各論で、これらの金属の吸光光度定量法を確立するための基礎的条件を詳細に検討して若干の重要な知見を得ると共に、これら金属の新しい定量法を確立し、提案している。

第5章ではクロムアズロールSを用いて金属を定量する際の感度と選択性をさらに向上させる目的からゼフィラミン添加の効果について検討し、ゼフィラミンの添加が有効なことを明らかにしている。

第6章では第2章～第5章で確立した新しい高感度定量法の中から実用性の高い方法を選び、鉄鋼、合金、窯業原料などの実試料への応用例について述べている。

第7章は総論であり、本研究の結果と考察を要約している。

以上要するに、本論文は、クロムアズロールSを用いる微量金属の吸光光度定量を目的として、クロムアズロールS自体の性質、各種金属イオンとの錯形成反応、錯体の組成、構造などを詳細に検討して各種金属の新しい高感度定量法を確立して実試料の分析に適用し、クロムアズロールSの工業分析への応用を実証した研究であり、工業分析化学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。